(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3798214号
(P3798214)
(45)発行日　平成18年7月19日(2006.7.19)　(24)登録日　平成18年4月28日(2006.4.28)

(51)Int.Cl.　　F I
G03F 7/00 (2006.01)　G03F 7/00 503
G03F 7/027 (2006.01)　G03F 7/027
G03F 7/029 (2006.01)　G03F 7/029

請求項の数 1　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願2000-85062(P2000-85062)
(22)出願日　平成12年3月24日(2000.3.24)
(65)公開番号　特開2001-272778(P2001-272778A)
(43)公開日　平成13年10月5日(2001.10.5)
審査請求日　平成15年8月20日(2003.8.20)

(73)特許権者　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号
(72)発明者　古川　彰
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内
(72)発明者　湊　健
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

審査官　倉持　俊輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性平版印刷版材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
側鎖に重合性二重結合を有し且つカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として含む重合体と、分子内に２個以上のスチリル基を有する重合性化合物と、７５０ｎｍ以上の近赤外光から赤外光領域の波長範囲において吸収を有する増感色素と、ボレート錯塩及びトリハロアルキル置換化合物を併せて含む（但し、ニトロキシル化合物を含まない）感光性組成物を利用することを特徴とする感光性平版印刷版材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は感光性組成物に関し、更にこれを利用した感光性平版印刷版材料に関する。更に詳しくは、レーザーを用いて画像形成可能な感光性組成物および感光性平版印刷版材料に関する。更に、プリント配線基板作成用レジストや、カラーフィルター、蛍光体パターンの形成等に好適な感光性組成物に関する。また、特に近赤外光から赤外光の波長範囲にある光に感度を有するネガ型の感光性平版印刷版に関する。
【０００２】
【従来の技術】
感光性組成物は、光反応（紫外光や可視光の照射）によって分子構造が化学変化を起こし、その結果、物理現象（物性）に変化が生じる。この光の作用による化学変化としては、架橋・重合・分解・解重合・官能基変換などがあり、溶解度・接着性・屈折率・物質浸透

性および相変化など多様である。このような感光性組成物は、印刷版、レジスト、塗料、コーティング剤、カラーフィルターなどの広い分野で実用化されている。さらに、写真製版技術（フォトリソグラフィ）を用いるフォトレジスト分野で活用され、発展してきた。フォトレジストは、光反応による溶解度の変化を利用したもので、高解像度の要求などからいっそうの精緻な材料設計が必要となっている。

【０００３】

広く用いられているタイプの平板印刷版は、アルミニウムベース支持体に塗布された感光性塗膜を有する。この塗膜は、露光された塗膜部分は硬化し、露光されなかった塗膜部分は現像処理で溶出される。このような版をネガ型印刷版という。平版印刷は印刷版表面に形成されたパターンと背景部のそれぞれの親油性、親水性の表面物性を利用し、平版印刷においてインクと湿し水を同時に印刷機上で版面に供給する際に、インクが親油性表面を有するパターン上に選択的に転移することを利用するものである。パターン上に転移したインクはその後ブランケットと呼ばれる中間体に転写され、これから更に印刷用紙に転写することで印刷が行われる。

【０００４】

現在、平版印刷分野において主流となっている印刷版は、アルミニウムを支持体とする感光性樹脂層を設けたＰＳ版（Presensitized　Plateの略）である。ＰＳ版にはネガ型およびポジ型の２種があり、ネガ型は露光部が硬化し、現像液により露光部を残し未露光部を溶解除去することで親水性表面を有するアルミニウム支持体上に、露光パターンに応じた形で、親油性表面を有する硬化した被膜を形成するものである。ポジ型は逆に露光部が現像液に対して可溶性を示すことで未露光部分が露光パターンに応じて選択的にアルミニウム支持体表面に被膜を形成するものである。

【０００５】

上記のようなＰＳ版を作成するための材料としては、例えば、米沢輝彦著、「ＰＳ版概論」（印刷学会出版部発行）や永松元太郎・乾　英夫著、「感光性高分子」（講談社発行）、あるいは山岡亜夫・永松元太郎著、「フォトポリマーテクノロジー」（日刊工業発行）に詳しく述べられている。

【０００６】

上記のようなＰＳ版を使用して印刷版を作成するためには、従来より行われている方法は、作成した原稿を銀塩写真フィルムに焼き付け、フィルム原稿を作成し、適当な光源を備えた密着プリンターによりフィルム原稿を通して露光を行い上記のような原理で支持体表面に印刷パターンを形成するものである。

【０００７】

近年、コンピューターの進歩によりデジタル化された原稿データをレーザービームを用いてフィルムを介在させずに印刷版に直接画像露光を行う各種ＣＴＰ（コンピューター・トゥ・プレート）システムが各社から提案されており、実用化が進められている。

【０００８】

ＣＴＰシステムの例として、例えば特開平７－３１４９３４号、特開平８－４８０１８号に記載されるようなレーザーアブレーションを利用した平版印刷版作成方法や、特開平８－３０５００７号のような同じくフレキソグラフ印刷版の形成方法等が示されているが、こうしたアブレーションを生じさせるために必要な露光エネルギーを与えるためにはＹＡＧレーザーのように極めて高出力のレーザーを使用する必要がある。現在のところこうしたレーザーは寿命が短く、かつ高価であり、さらにはアブレーションにより飛散するカスの除去が問題となっている。

【０００９】

重合性モノマーを含む光重合反応を利用したレーザー露光可能なＣＴＰ印刷版の例として、例えば清水茂樹、「印刷雑誌」７８巻、９頁、１９９５年等に解説がなされている。この方式はラジカル発生剤と光増感色素を組み合わせた上記２種のＣＴＰシステムと比較して高感度の印刷版を与えるが、材料の保存性、感度等に安定性、長期保存性を確保することが困難であるなどの問題があった。さらには、感光層上部に酸素バリア性を高めるとと

もに表面の傷防止等を目的としたポリビニルアルコール等からなるオーバー層を設けることが通常行われるが、こうしたオーバー層の存在によりレーザー露光の際に光の散乱等による画質の低下の問題や、現像の際に、アルカリ現像に先立ってオーバー層除去のためのプレ水洗工程が必要となること、および製造にあたって感光層塗布後に更にオーバー層を塗布する工程が必要である等の問題があった。

【００１０】

特公平６－１０５３５３号公報や特開平９－２３０５９４号公報等には、側鎖に特定の構造の重合性不飽和結合基を導入した重合体と光重合開始剤およびエチレン性不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物を含んでなることを特徴とする光重合性組成物の例が開示されている。これらの場合には高感度な光重合系を与えることが出来るものの、上記のようにオーバー層を設けない場合には、空気中の酸素の影響により感度が大きく左右される場合や、露光後に１００℃付近で数分間程度加熱処理を行い重合を完結させる必要があり、更には多官能性アクリレートモノマー等を使用した場合には、皮膜が柔らかくなり、表面に傷を受けやすく、また経時保存安定性に劣るなどの種々の問題が発生した。

【００１１】

光重合開始剤と増感色素から構成される高感度な光重合系の一つの例として、Ｓ．Shimizu、TAGA Proceedings.,1985,p.232等に報告されている２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン或いはビスイミダゾールを光重合開始剤として用い、これらを適当な増感剤を組み合わせて用いることで紫外光から可視光の波長範囲で高感度な感光性組成物およびこれを利用した平版印刷版が得られることが知られている。

【００１２】

或いは、可視光に感光性を有する高感度な光重合系のもう一つの例として、ボレート錯体を対アニオンに有するカチオン性色素を利用する系が広く知られている。例えば特開昭６２－１４３０４４号公報、米国特許第４，７７２，５３０号、同４，７７２，５４１号公報等に記載されるように、可視光領域に吸収を有する種々のカチオン性色素に対し、対アニオンとしてトリフェニルアルキルボレート等のようなボレート錯体を導入することで、カチオン性色素が吸収する波長領域の光により高感度なラジカル発生を行うことが知られている。カチオン性色素の選択により種々の波長の光に感光性を有する光ラジカル発生系が容易に組めるため、これらを利用した光重合系をマイクロカプセル内に封入した感光系を用いるフルカラー記録材料が上記特許明細書中に記載されている。

【００１３】

上記のようなボレート錯体は色素と結合した形でなくとも、例えば金属イオンやアンモニウム等のカチオンとの組み合わせによる塩であっても、これらと色素との組み合わせにおいても同様な光ラジカル発生系と成りうることが知られている。米国特許第４，９５０，５８１号公報においては、対アニオンを有しないメロシアニン、クマリン、キサンテン、チオキサンテン色素等と金属ボレート塩、アンモニウムボレート塩の組み合わせからなる光ラジカル発生系が開示されており、或いは米国特許第５，１４３，８１８号公報等にはアニオン色素との組み合わせにおける同様な光重合系が開示されているが、上記の何れの系に於いても主として７５０ｎｍ未満の可視光領域に感度を有するものであり、７５０ｎｍ以上の近赤外から赤外光領域の波長範囲に感度を示すものではなかった。

【００１４】

上記のような種々の光重合系は高感度であり、種々の光源に対応した可視光領域での増感が可能であるため広く検討されてきたが、反面で感光性組成物としての保存性が必ずしも十分であるとは言い難く、更には平版印刷版用途に利用しようとした場合には、保存安定性の問題に加えて、画質および印刷性において未だ十分でなかった。

【００１５】

光源として、従来から利用されるハロゲンランプ、タングステンランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、カーボンアーク、ナトリウムランプ等に加えて、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンレーザー、青色半導体レーザー、近赤外半導体レーザー、ＹＡＧレーザー等が特にデジタル画像出力用光源として盛んに利用されるようになっ

ている。これらの内でも特に近赤外半導体レーザーは高出力化、長寿命化、低価格化が進みつつあり、特に好ましい露光光源として挙げられる。

【００１６】

上記のような近赤外半導体レーザーを利用し、ネガ型の画像を形成するための感光性組成物の例として、特開平１０－９０８８５号、同９－１２７６９４号、同９－１３８５００号等が挙げられ、特に平版印刷版としての用途に関しては、特開平７－２０６２９号、同２７１０２９号、同９－２４４２２６号明細書等に記載される例が挙げられる。これらの内、平版印刷版に関する明細書については、フェノール樹脂、赤外線吸収剤、酸発生剤を基本的に含む感光性層を有する平版印刷版が開示されている。こうした平版印刷版は例えば高出力近赤外半導体レーザー等により露光し、光酸発生剤から発生する酸によりフェノール樹脂の現像液に対する溶解性が架橋等により変化することを利用したものである。ネガ型処理では、こうした方式を用いる場合に露光後に版面を加熱処理することが上記明細書中に記載されており、露光部に発生した強酸によるフェノール樹脂の架橋を促進させる上で必要とされる工程であるが、加熱される温度により露光部／未露光部の溶解性の差が一定に保たれず、例えば十分な加熱が行われなければ現像液により露光部まで溶解する場合や、逆に加熱温度が高すぎる場合には未露光部が部分的に不溶化し、現像が十分に行われない等の問題点がある。更には、長期にわたる保存性や特に高温条件下での保存により、感光層が自然硬化する問題や、感度低下を来すといった保存性に問題があった。さらには、露光後に加熱処理を必要としない新規なネガ型の印刷版の実現が求められていた。

【００１７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、感光材料として高感度であり、かつ解像度が良好で、感光波長域が広く選択できることから、特に近赤外光から赤外光の波長領域に於いて、種々のレーザーを含めた光源が利用できる感光性組成物を与えることを課題とする。さらに、画質、耐刷力に優れ、露光後に加熱処理を行う必要のないネガ型の印刷版を与えることを課題とする。

【００１８】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、側鎖に重合性二重結合を有し且つカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として含む重合体と、分子内に２個以上のスチリル基を有する重合性化合物と、７５０ｎｍ以上の近赤外光から赤外光領域の波長範囲において吸収を有する増感色素と、ボレート錯塩及びトリハロアルキル置換化合物を併せて含む（但し、ニトロキシル化合物を含まない）感光性組成物を利用することを特徴とする感光性平版印刷版材料により達成される。

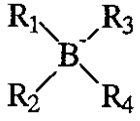
【００１９】

【発明の実施形態】

本発明に於いて言うボレート錯塩とは一般式化1で表される構造を有するアニオンを含む塩である。

【００２０】

【化１】




【００２１】

化1において、$R_1$，$R_2$，$R_3$および$R_4$は各々同じであっても異なっていても良く、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、複素環基を表す。これらの内で、$R_1$，$R_2$，$R_3$および$R_4$の内の一つがアルキル基であり、他の置換基がアリール基である場合が特に好ましい。

【００２２】

上記のボレート錯体はアニオンであり、これと塩を形成するカチオンが同時に存在する。この場合のカチオンとしては、アルカリ金属イオンおよびオニウムイオンが挙げられる。オニウム塩としては、アンモニウム、スルホニウム、ヨードニウムおよびホスホニウム化合物が挙げられる。アルカリ金属イオンおよぴオニウム化合物とボレート錯体との塩を用いる場合には、別に増感色素を添加することで色素が吸収する光の波長範囲での感光性を付与することが行われる。

【００２３】

本発明に係わる好ましい様態の一つとして、ボレート錯塩をこれを増感する色素とともに含む感光性組成物であり、この場合のボレート錯塩は可視光から赤外光の波長領域に感光性を示さず、増感色素の添加によって初めてこうした波長領域の光に感光性を示すものである。

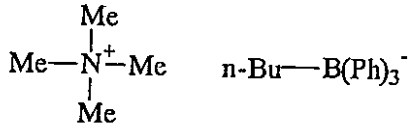
【００２４】

この場合のボレート錯塩としては、先に示した化１で表されるボレート錯体を対アニオンとして含む塩であり、塩を形成するカチオンとしてはアルカリ金属イオンおよびオニウム化合物が好ましく使用される。特に好ましい例は、ボレート錯体とのオニウム塩として、テトラアルキルアンモニウム塩等のアンモニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、トリアリールアルキルホスホニウム塩等のホスホニウム塩が挙げられる。特に好ましいボレート錯塩の例を化２に示す。

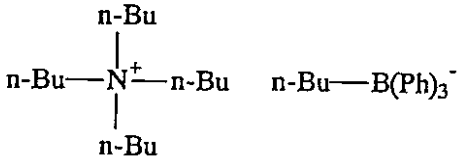
【００２５】

【化２】

(BC-1)



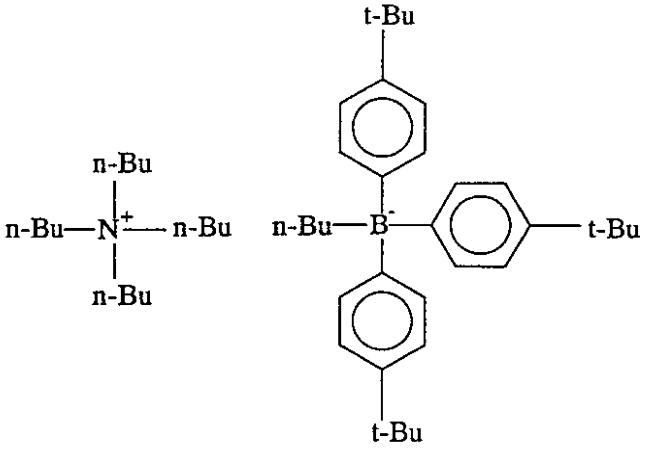
(BC-2)



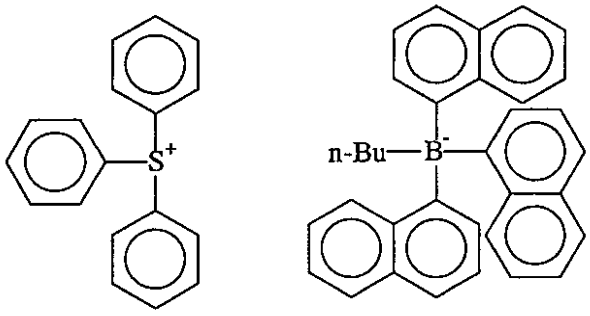
(BC-3)



(BC-4)



(BC-5)



【００２６】

上記のようなボレート錯塩とともに使用する増感色素については特に制限は無いが、カチオン性色素、アニオン性色素および電荷を有しない中性の色素としてメロシアニン、クマリン、キサンテン、チオキサンテン、アゾ色素等が使用できる。これらの内で特に好ましい例は、カチオン色素としてのシアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン、メチン、ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、アジン、チアジン、キサンテン、オキサジン、アクリジン、ローダミンおよびアザメチン色素から選ばれる色素である。これらのカチオン性色素との組み合わせに於いては特に高感度でかつ保存性に優れるために好ましく使

用される。

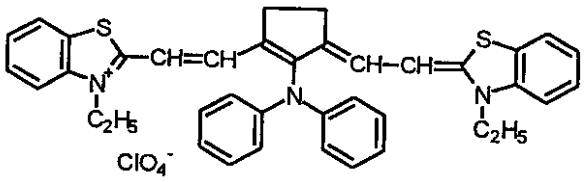
【００２７】

上記の色素の内で、特に本発明の課題の一つである７５０ｎｍ以上の近赤外から赤外光の波長領域の光に感光性を持たせる系に於いては、増感色素としてこうした波長領域に吸収を有することが必要であり、こうした目的で使用される特に好ましい例を化３および化４に示す。

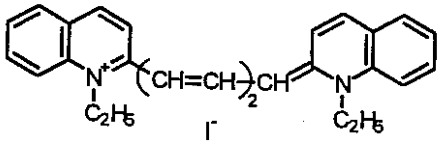
【００２８】

【化３】

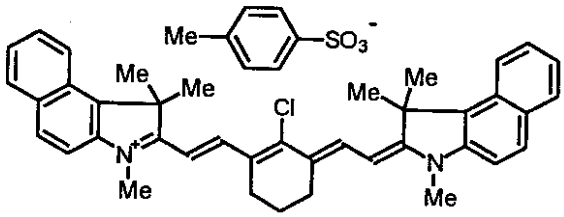
S-1



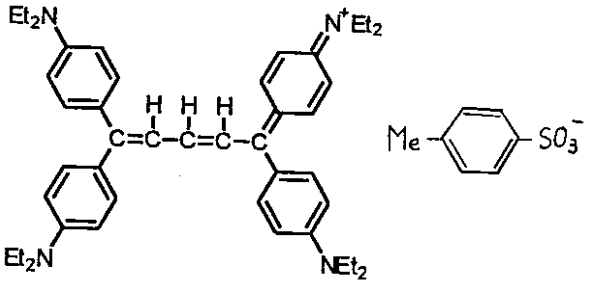
S-2



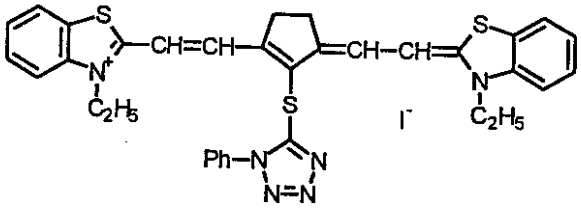
S-3



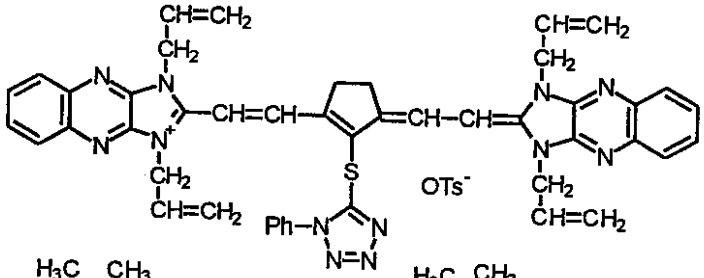
S-4



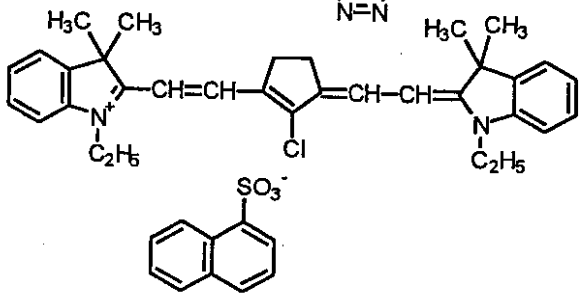
S-5



S-6



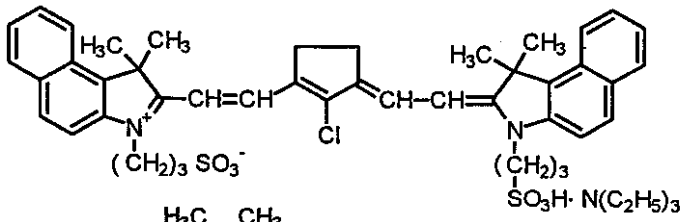
S-7



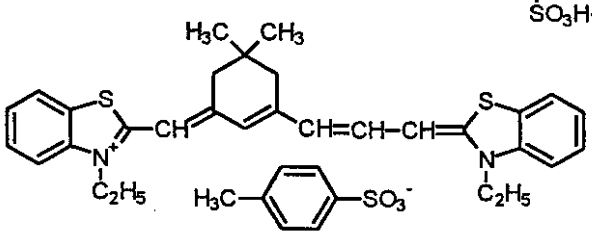
【００２９】

【化４】

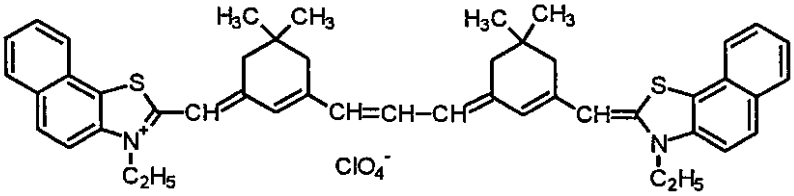
S-8



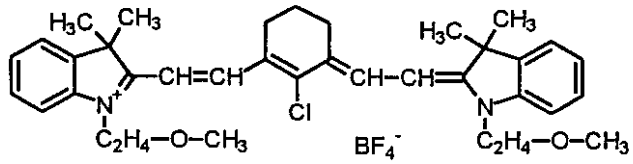
S-9



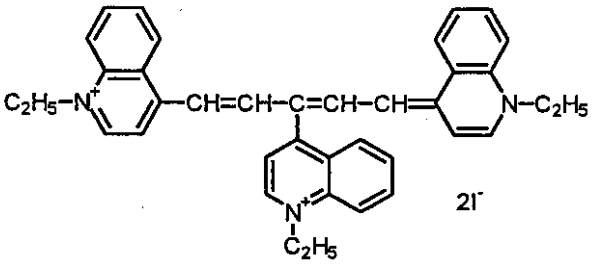
S-10



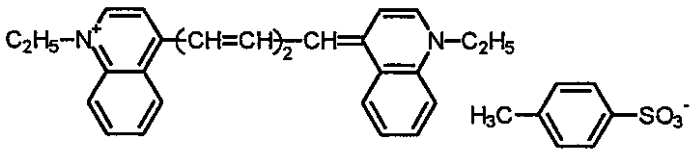
S-11



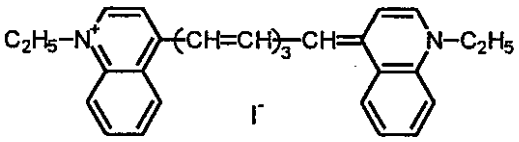
S-12



S-13



S-14



【００３０】

上記のような色素とボレート錯塩の量的な比率に於いて好ましい範囲が存在する。色素1重量部に対してボレート錯塩は０．０１重量部から１００重量部の範囲で用いることが好ましく、更に好ましくはボレート錯塩は０．１重量部から５０重量部の範囲で使用することが好ましい。一般に色素に対するボレート錯塩の割合が増加するに従って感度が上昇するため、両者の比率を調整することで感度を最適な程度に調整することが出来るため極めて好ましい。

【００３１】

本発明において、ボレート錯塩は前述したようにアルカリ金属イオンあるいはオニウムイオンの塩として用いるのが好ましい。一方、ボレート錯体を対アニオンとして含むカチオン性色素が知られているが、ボレート錯体をカチオン性色素の対アニオンとしてのみ含有する場合は、以下の理由から好ましくない。即ち、ボレート錯体が色素の対アニオンとし

て含まれることにより、先の場合と同様に高感度であることが特徴であるが、この場合に於いてはボレート錯体と色素の比率が固定されているために、感度については色素およびボレート錯体の構造のみで決定される。このように色素とボレート錯体が一体化している場合に於いては、吸収された光量と発生するラジカル濃度のバランスが調整されず、本発明の構成について形成される画像部樹脂層の支持体との密着性および力学的強度が不足しており、特に支持体との密着性が要求される印刷版用途等においては十分な耐刷力が得られないことから好ましくないことが判明した。しかしながら、アルカリ金属イオンあるいはオニウムイオンを対カチオンとするボレート錯塩とトリハロアルキル置換化合物を併せて含有する本発明の構成において、上記したボレート錯体を対アニオンとするカチオン性増感色素を含むことができる。

【００３２】

先に述べた感光体組成中に於けるボレート錯塩の割合については好ましい範囲が存在し、感光性組成物トータル１００重量部において該ボレート錯塩は０．１重量部から５０重量部の範囲で含まれていることが好ましい。

【００３３】

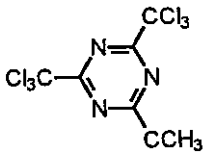
本発明に係わる感光性組成物を構成する他の要素としてトリハロアルキル置換化合物の添加が必須である。ここで言うトリハロアルキル置換化合物とは、具体的にはトリクロロメチル基、トリブロモメチル基等のトリハロアルキル基を分子内に少なくとも一個以上有する化合物であり、好ましい例としては、該トリハロアルキル基が含窒素複素環基に結合した化合物としてｓ－トリアジン誘導体およびオキサジアゾール誘導体が挙げられ、或いは、該トリハロアルキル基がスルホニル基を介して芳香族環或いは含窒素複素環に結合したトリハロアルキルスルホニル化合物が挙げられる。

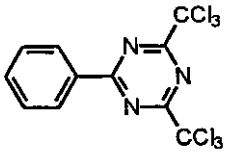
【００３４】

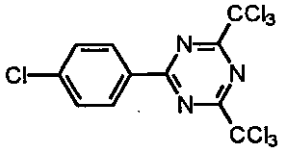
トリハロアルキル置換した含窒素複素環化合物やトリハロアルキルスルホニル化合物の特に好ましい例を化５および化６に示す。

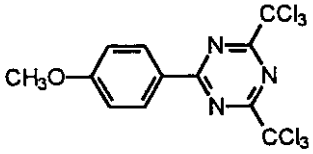
【００３５】

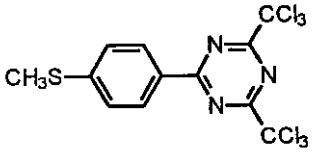
【化５】

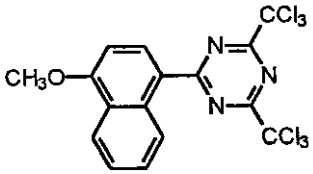
T－1 

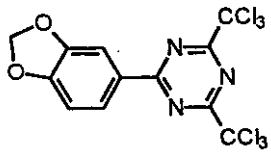
T－2 

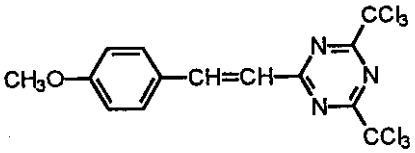
T－3 

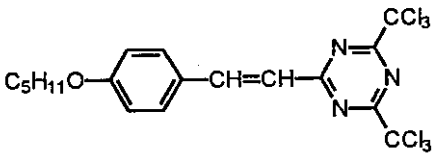
T－4 

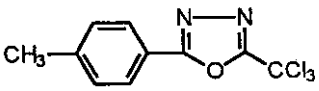
T－5 

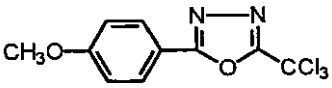
T－6 

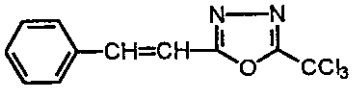
T－7 

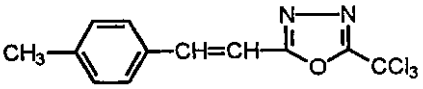
T－8 

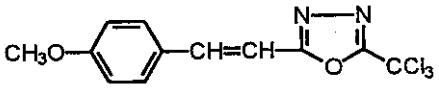
T－9 

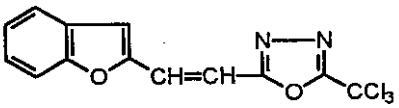
T－10 

T－11 

T－12 

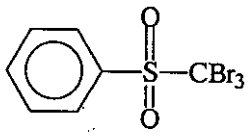
T－13 

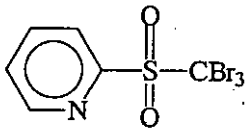
T－14 

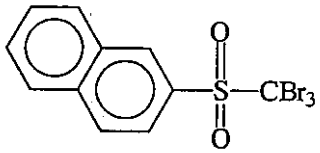
T－15 

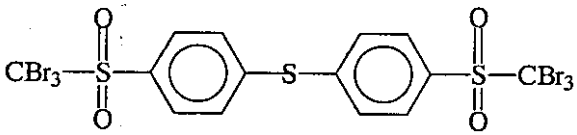
【００３６】

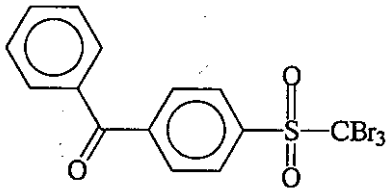
【化６】

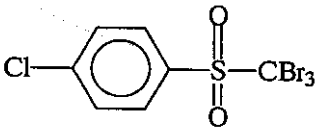
(BS-1) 

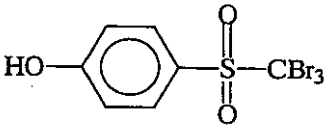
(BS-2) 

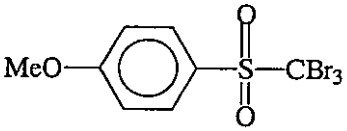
(BS-3) 

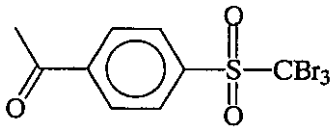
(BS-4) 

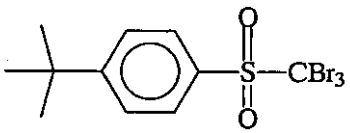
(BS-5) 

(BS-6) 

(BS-7) 

(BS-8) 

(BS-9) 

(BS-10) 

【００３７】

トリハロアルキル置換化合物を用いる場合に於いて、その感光性組成物中に於ける好ましい範囲が存在し、感光性組成物トータル１００重量部中に於ける割合として０．１重量部から５０重量部の範囲で含まれることが好ましい。さらに、ボレート錯塩に対する割合としては、ボレート錯塩１重量部に対してトリハロアルキル置換化合物は０．１重量部から５０重量部の範囲で含まれていることが好ましい。

【００３８】

以上述べてきたようなボレート錯塩およびトリハロアルキル置換化合物を同時に含む感光性組成物において、高感度であり解像度に優れた光ラジカル発生系が見出されたものであるが、各々単独で用いる場合に比較して、遙かに高感度でありかつ露光後に何ら加熱処理を行わずとも十分に架橋硬化する系が見出されたものである。更には、後述するように本発明に於いては発生するラジカルによる架橋を利用するネガ型の感光性組成物を与えるものであるが、酸素等の影響を受けないため通常行われるポリビニルアルコール等によるオーバーコート層を感光体上層部に設ける必要が無いことも特徴の一つである。

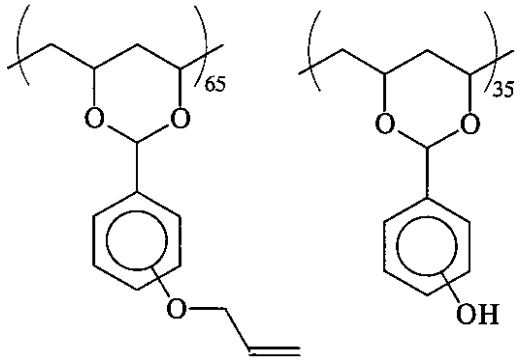
【００３９】
本発明に係わる感光性組成物を構成する要素の一つとしてのバインダーについては特に制限は無いが、使用するボレート錯体、トリハロアルキル置換化合物、色素や他の添加剤を含んでいてもこれらを析出することが無い様な溶解性が高いことが好ましい。具体的には、スチレン、４－メチルスチレン、4－ヒドロキシスチレン、4一アセトキシスチレン、4－カルポキシスチレン、4一アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4－メトキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸２－ジメチルアミノエチル、メタクリル酸２－ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびその塩等のスルホン酸基を有するモノマー類、４－ビニルピリジン、２－ビニルピリジン、Ｎ－ビニルイミダゾール、N－ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは４級アンモニウム塩基を有するモノマーとして４－ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる４級化物、N－ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる４級化物、４－ビニルベンジルピリジニウムクロライド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N－メチロールアクリルアミド、N－メトキシエチルアクリルアミド、４－ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、さらにはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、N－ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマーを単独あるいはこれらの任意の組み合わせで含む共重合体をバインダーとして使用することが出来る。

【００４０】
さらにはバインダーとしては、アルカリ性水溶液に可溶性を有することが好ましく、そのためにカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として含む重合体であることが特に好ましい。この場合、共重合体組成にカルボキシル基含有モノマーの割合として、トータル組成１００重量％中に於いて５重量％以上９９重量％以下であることが好ましく、これ以下の割合では共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。

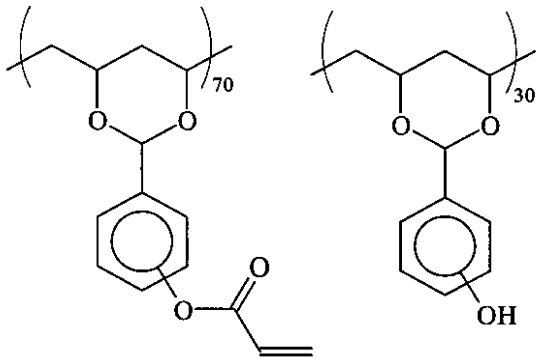
【００４１】
上記のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸２－カルボキシエチルエステル、メタクリル酸２－カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、４－カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

【００４２】
上記の例以外のバインダーの好ましい例としてはフェノール性水酸基を有するポリマーが挙げられ、ポリビニルフェノール、フェノール樹脂、ポリヒドロキシベンザール等もバインダーとして好ましく用いることが出来る。
【００４３】
バインダーの構造中には光ラジカル発生剤から生じるラジカルに反応性を有する置換基を有する場合も好ましく用いられる。例えば、バインダー側鎖に重合性二重結合を導入した場合については極めて高感度なネガ型の感光性組成物を与えることから特に好ましく用いられる。さらには、側鎖に含まれる重合性二重結合としてスチリルタイプの二重結合を有する場合に於いては、ラジカルが付加することにより生じるスチリルラジカル同士が再結合により互いに結合することから高感度のネガ型の感光材料を与えるため極めて好ましい。好ましいバインダーの例を化７、化８および化９に示す。尚、式中の数字は重合体中の各繰り返し単位の重量部を表す。
【００４４】
【化７】

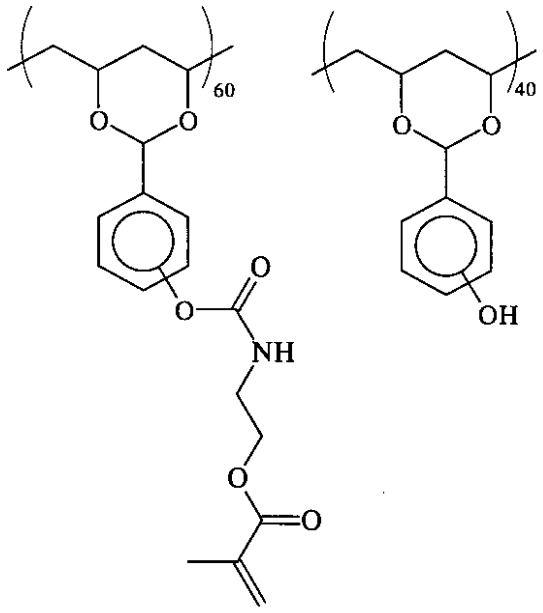
(P-1)



(P-2)

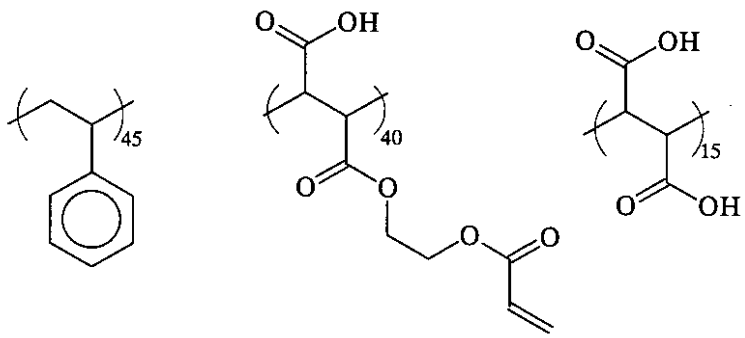


(P-3)

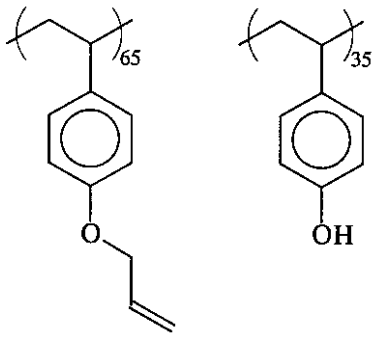


【００４５】
【化８】

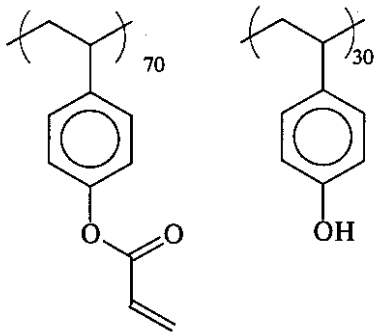
(P-4)



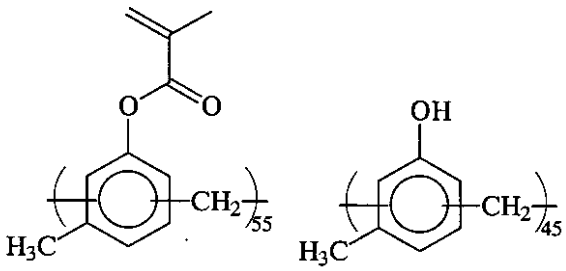
(P-5)



(P-6)

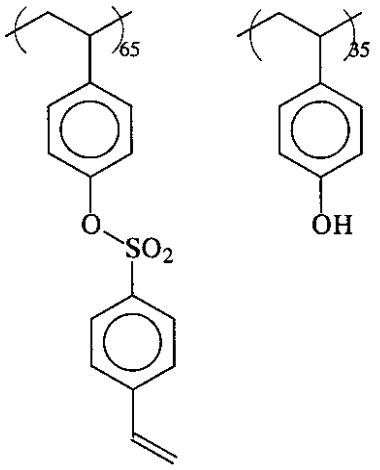


(P-7)

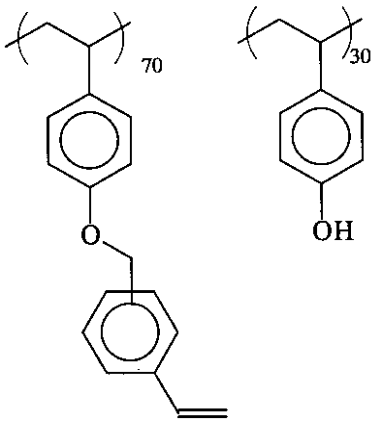


【００４６】
【化９】

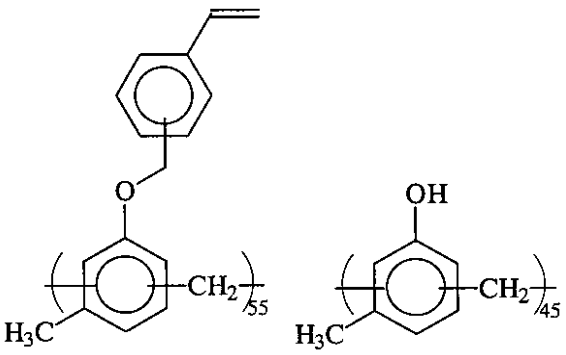
(P-8)



(P-9)



(P-10)



【００４７】

上記のようなバインダーの分子量については好ましい範囲が存在し、重量平均分子量として１０００から１００万の範囲にあることが好ましく、さらに５０００から５０万の範囲にあることがさらに好ましい。

【００４８】

感光性組成物を構成する他の好ましい要素として分子内に２個以上の重合性二重結合を有する重合性化合物が挙げられる。好ましい重合性化合物の例としては、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールグリセロールトリアクリレート、グリセロールエポキシトリアクリレート、トリメ

チロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル系モノマーが挙げられる。

【００４９】

或いは、上記の重合性化合物に代えてラジカル重合性を有するオリゴマーも好ましく使用され、アクリロイル基、メタクリロイル基を導入した各種オリゴマーとしてポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等も同様に使用されるが、これらも重合性化合物として同様に扱うことが出来る。

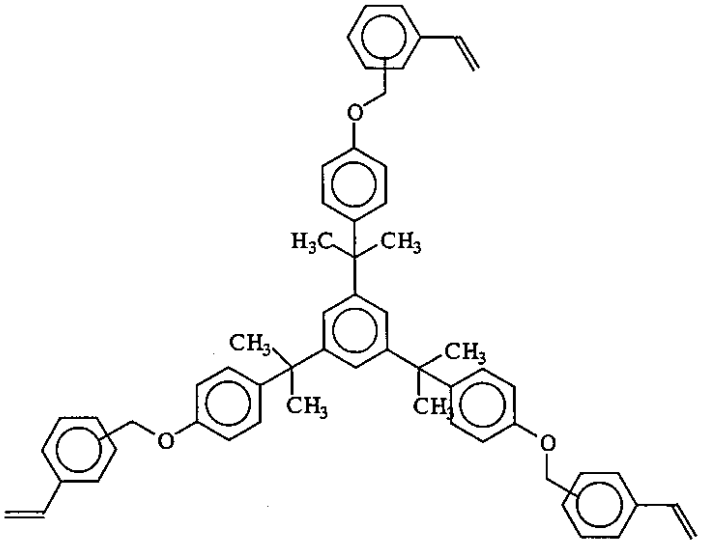
【００５０】

或いは更に好ましい重合性化合物として、スチレン誘導体が挙げられ、分子内に２個以上のスチリル基を有する化合物を使用した場合に於いて、発生するラジカルにより生成するスチリルラジカル同士の再結合により効果的に架橋を行うため、高感度のネガ型感光材料を作成する上で極めて好ましい。特に好ましい重合性化合物として化１０に示す例が挙げられる。

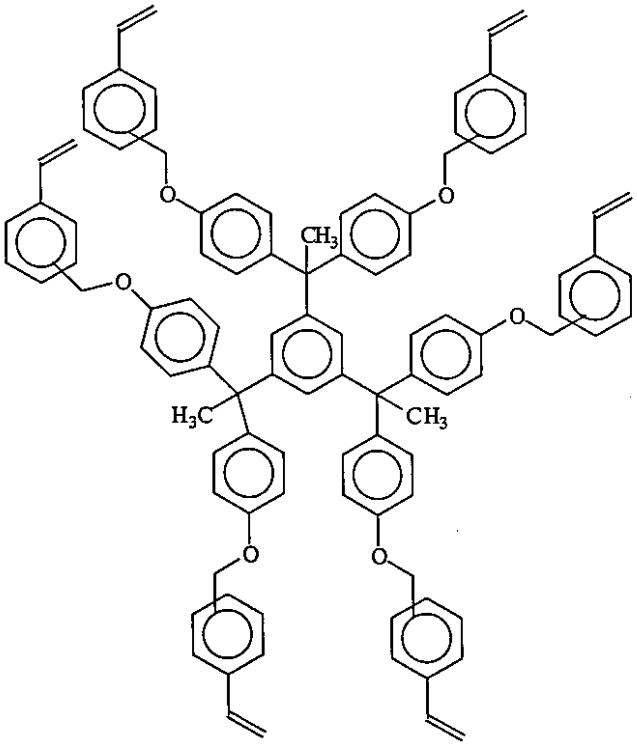
【００５１】

【化１０】

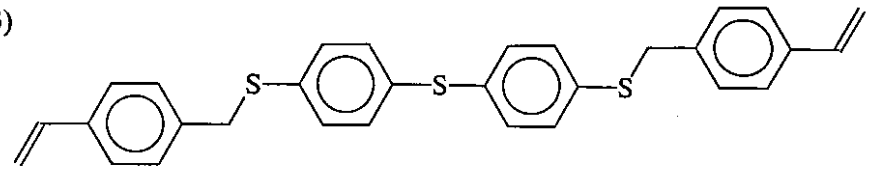
(C-1)



(C-2)



(C-3)



【００５２】
上記のような重合性化合物とバインダーの比率に関しては好ましい範囲が存在し、バインダー１重量部に対して重合性化合物は０．０１重量部から１０重量部の範囲で含まれることが好ましく、さらに０．０５重量部から1重量部の範囲で含まれることが特に好ましい。

【００５３】
感光性組成物を構成する他の要素として重合禁止剤の添加も好ましく行うことが出来る。

例えば、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく使用され、ハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、カテコール、ｔ－ブチルカテコール、２－ナフトール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール等の化合物が好ましく用いられる。これらの重合禁止剤と先に述べた重合性化合物との好ましい割合は、重合性化合物1重量部に対して０．００１から０．１重量部の範囲で使用することが好ましい。

【００５４】

感光性組成物を構成する他の要素として着色剤の添加も好ましく行うことが出来る。着色剤としては露光および現像処理後に於いて画像部の視認性を高める目的で使用されるものであり、カーボンブラック、フタロシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、アントラキノン系色素、アゾ系色素等の各種の色素および顔料を使用することが出来、バインダー1重量郡に対して０．００５重量部から０．５重量部の範囲で好ましく添加することが出来る。

【００５５】

感光性組成物を構成する要素については上述の要素以外にも種々の目的で他の要素を追加して含有することも出来る。例えば感光性組成物のブロッキングを防止する目的もしくは現像後の画像のシャープネス性を向上させる等の目的で無機物微粒子あるいは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。

【００５６】

平版印刷版材料として使用する場合の感光層自体の厚みに関しては、支持体上に０．５ミクロンから１０ミクロンの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、さらに１ミクロンから５ミクロンの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は上述の３つの要素を混合した溶液を作成し、公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。支持体については、例えばフィルムやポリエチレン被覆紙を使用しても良いが、より好ましい支持体は、研磨され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板である。

【００５７】

上記のようにして支持体上に形成された感光層を有する材料を印刷版として使用するためには、これに密着露光あるいはレーザー走査露光を行い、露光された部分が架橋することでアルカリ性現像液に対する溶解性が低下することから、後述するアルカリ性現像液により未露光部を溶出することでパターン形成が行われる。

【００５８】

本発明に係わるレーザー走査露光に使用する特に好ましいレーザー光源は、近赤外領域に発振波長を有するレーザーであり、各種半導体レーザー、ＹＡＧレーザーやガラスレーザー等の固体レーザーが最も好ましい。

【００５９】

アルカリ性現像液としては、本発明に係わる重合体或いはバインダー樹脂を溶解する液で有れば特に制限は無いが、好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアンモニウムハイドロキサイド等のようなアルカリ性化合物を溶解した水性現像液が良好に未露光部を選択的に溶解し、下方の支持体表面を露出出来るため極めて好ましい。さらには、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ベンジルアルコール等の各種アルコール類をアルカリ性現像液中に添加することも好ましく行われる。こうしたアルカリ性現像液を用いて現像処理を行った後に、アラビアゴム等を使用して通常のガム引きが好ましく行われる。

【００６０】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、効果はもとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

【００６１】

実施例１～５及び比較例１，２

バインダーとして化８中Ｐ－４（スチレンと無水マレイン酸の共重合体に既知の方法にて２－ヒドロキシエチルアクリレートを付加することにより合成した）を使用し、下記の処方による感光性組成液を作成し、ワイアバーを使用して、厚みが０．２４ｍｍである砂目立て処理および陽極酸化処理を施したアルミ板上に乾燥膜厚が２ミクロンになるよう塗設し、感光性印刷版原版を作成した。

| | |
|---|---|
| バインダー（Ｐ－４） | １０重量部 |
| 化１０中（Ｃ－３） | ５重量部 |
| ボレート錯塩 | １重量部 |
| トリハロアルキル置換化合物 | １重量部 |
| 色素 | ０．３重量部 |
| ジオキサン | ７０重量部 |
| シクロヘキサノン | ２０重量部 |

【００６２】

上記の処方に於いて、個々の場合について表１に示す配合処方にて試料を作成した。また、比較例１及び２として各々ボレート錯塩、トリハロアルキル置換化合部を単独で含む試料を併せて作成した。

【００６３】

【表１】

| 試料 | ボレート錯塩 | トリハロアルキル置換化合物 | 色素 |
|---|---|---|---|
| 実施例１ | ＢＣ－１ | Ｔ－８ | Ｓ－４ |
| 実施例２ | ＢＣ－２ | ＢＳ－１ | Ｓ－４ |
| 実施例３ | ＢＣ－３ | ＢＳ－２ | Ｓ－４ |
| 実施例４ | ＢＣ－４ | ＢＳ－６ | Ｓ－４ |
| 実施例５ | ＢＣ－５ | ＢＳ－１ | Ｓ－４ |
| 比較例１ | ＢＣ－５ | 無し | Ｓ－４ |
| 比較例２ | 無し | ＢＳ－１ | Ｓ－４ |

【００６４】

得られた感光性印刷版原版を次のようにして露光を行った。即ち、タングステンランプを光源とする露光機（三菱製紙製ヒシラコピープリンター）を使用して、コダック社製赤外写真撮影用フィルターＮｏ．８８Ａ（７００ｎｍ以下の波長をカット）を原稿台に張り付けることで可視光を遮断した。このフィルターを透過する光量が１０ｍＷ／ｃｍ$^2$になるように光量を調整し、濃度差０．１５間隔のステップウェッジを有するコントロールウェッジ（富士写真フィルム製）を通して３０秒間露光を行った。露光後すぐにケイ酸カリウムを２重量％および水酸化カリウム１．５重量％を溶解した現像液を使用して３０℃の液温で１０秒間現像を行った。現像処理後に、アルミ板上に形成されたステップウェッジのパターンにおいて、画像として残らない最小のステップ段数を感度として求めた。この数値が大きいほど感度が高いことを表す。さらに、現像後のアルミ板を通常のオフセット印刷機により印刷試験を行い、ステップウェッジのパターンにおいて完全にインキがのる最大のステップ段数を求めた。このステップ段数と感度を示すステップ段数の差が小さいほど感度特性が硬調であり好ましいと評価された。結果を表２にまとめた。

【００６５】

【表２】

| 試料 | 感度を表すステップ段数 | インキ乗りを表すステップ段数 |
|---|---|---|
| 実施例１ | ９ | ４ |
| 実施例２ | ７ | ４ |
| 実施例３ | ８ | ５ |
| 実施例４ | ７ | ４ |
| 実施例５ | ８ | ４ |
| 比較例１ | ４ | １（インキ乗り不良） |
| 比較例２ | １＞ | 画像形成されず |

【００６６】
実施例６～１０および比較例３，４
実施例１～５および比較例１，２で作成した感光性印刷版原版を円筒形ドラムの外面に巻き付け、８３０ｎｍに発光する出力１．２Ｗ（可変０～１．２Ｗ）の半導体レーザーを使用して、ドラム回転速度３００～２０００ｒｐｍの間でレーザー照射エネルギーおよびドラム回転速度を種々変化させて露光試験を行った。この際のレーザー光のスポット径は１０ミクロンに調整した。露光後に先の実施例と同様のアルカリ性現像液で現像を行った際に、１０ミクロン線が明瞭にアルミ板上に形成されるための最小露光エネルギーを感光材料の感度とし、ｍＪ／ｃｍ$^2$の単位で表示した（数値が小さいほど感度が高いことを表す）。結果を表３にまとめた。更に、現像後に得られた画像形成を行ったアルミ板を通常のオフセット印刷機を使用して印刷試験を行い、インキ乗り性および耐刷性を評価した。インキ乗りは、印刷開始から十分な濃度でインキが印刷用紙に転写するまでの枚数で評価を行った。耐刷性は印刷画質が変化しない最大の印刷枚数で評価を行った。結果を表４にまとめた。

【００６７】
【表３】

| 試料 | 感度（ｍＪ／ｃｍ$^2$） |
|---|---|
| 実施例　６ | ３００ |
| 実施例　７ | ２００ |
| 実施例　８ | ２００ |
| 実施例　９ | １５０ |
| 実施例１０ | １５０ |
| 比較例　３ | ８００ |
| 比較例　４ | １０００＜ |

【００６８】
【表４】

| 試料 | インキ乗り枚数 | 耐刷枚数 |
|---|---|---|
| 実施例　６ | ５ | １０万以上 |
| 実施例　７ | １０ | １０万以上 |
| 実施例　８ | １０ | １０万以上 |
| 実施例　９ | １０ | １０万以上 |
| 実施例１０ | ５ | １０万以上 |
| 比較例　３ | ５０ | １万 |
| 比較例　４ | １００＜ | インキ乗り不良 |

【００６９】
【発明の効果】
感光材料として近赤外光に対して高感度であり、さらに、画質、耐刷力に優れた平版印刷版を与える。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－２９２０１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２４４２３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０３４８０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１９９７７６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１０６４１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０２８２３１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０１３１４０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０３５５４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１０６７１２（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２２２１０５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０８９４５５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F 7/00-7/18